

**BEST AVAILABLE COPY**

10/502045

DOCKET NO.: 255291US90PCT

DT04 Rec'd PCT/PTO 29 JUL 2004

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Atsushi KUDO, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/01151

INTERNATIONAL FILING DATE: February 5, 2003

FOR: HONEYCOMB FILTER FOR PURIFYING EXHAUST GASES, ADHESIVE, COATING MATERIAL, AND MANUFACTURING METHOD OF HONEYCOMB FILTER FOR PURIFYING EXHAUST GASES

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

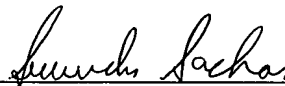
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Japan	2002-028644	05 February 2002
Japan	2003-004119	10 January 2003
Japan	2003-012634	21 January 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/01151. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Masayasu Mori  
Attorney of Record  
Registration No. 47,301  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

YASUTOMI, Yasuo  
Chuo Building  
4-20, Nishinakajima 5-chome,  
Yodogawa-ku  
Osaka-shi, Osaka 532-0011  
Japan



Date of mailing (day/month/year) 18 May 2003 (18.05.03)	
Applicant's or agent's file reference IB880WO	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
International application No. PCT/JP03/01151	International filing date (day/month/year) 05 February 2003 (05.02.03)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 05 February 2002 (05.02.02)
Applicant IBIDEN CO., LTD. et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
05 Febr 2002 (05.02.02)	2002-028644	JP	05 May 2003 (05.05.03)
10 Janu 2003 (10.01.03)	2003-004119	JP	05 May 2003 (05.05.03)
21 Janu 2003 (21.01.03)	2003-012634	JP	05 May 2003 (05.05.03)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

David GEVAUX (Fax 338 7010)

Facsimile No. (41-22) 338.70.10

Telephone No. (41-22) 338 8778

BEST AVAILABLE COPY

Rec'd PCT/PTO 29 JUL 2004

JP 03/01151

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

05.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2003年 1月21日

出 願 番 号

Application Number:

特願2003-012634

[ST.10/C]:

[JP2003-012634]

出 願 人

Applicant(s):

イビデン株式会社

REC'D 05 MAY 2003

WIPO

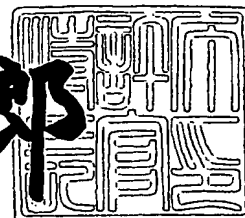
PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月15日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3027361

【書類名】 特許願

【整理番号】 IB868

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C04B 33/00

【発明者】

【住所又は居所】 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1 - 1 イビデン株式会社大垣北工場内

【氏名】 工藤 篤史

【発明者】

【住所又は居所】 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1 - 1 イビデン株式会社大垣北工場内

【氏名】 国枝 雅文

【特許出願人】

【識別番号】 000000158

【氏名又は名称】 イビデン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086586

【弁理士】

【氏名又は名称】 安富 康男

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002- 28644

【出願日】 平成14年 2月 5日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0004108

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排気ガス浄化用ハニカムフィルタ、及び、接着剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱状の多孔質セラミック部材が接着剤層を介して複数個結束され、前記貫通孔を隔てる隔壁が粒子捕集用フィルタとして機能するように構成された排気ガス浄化用ハニカムフィルタであって、

前記接着剤層の熱膨張率  $\alpha_L$  と、前記多孔質セラミック部材の熱膨張率  $\alpha_F$  とが、 $0.01 < |\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F < 1.0$  の関係を有することを特徴とする排気ガス浄化用ハニカムフィルタ。

【請求項 2】 多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱状の多孔質セラミック部材が接着剤層を介して複数個結束され、前記貫通孔を隔てる隔壁が粒子捕集用フィルタとして機能するように構成された排気ガス浄化用ハニカムフィルタであって、

前記接着剤層の単位体積当たりの熱容量が前記多孔質セラミック部材の単位体積当たりの熱容量よりも低いことを特徴とする排気ガス浄化用ハニカムフィルタ。

【請求項 3】 接着剤層の単位体積当たりの熱容量が多孔質セラミック部材の単位体積当たりの熱容量の 90% 以下である請求項 2 記載の排気ガス浄化用ハニカムフィルタ。

【請求項 4】 接着剤層の単位体積当たりの熱容量が多孔質セラミック部材の単位体積当たりの熱容量の 20% 以上である請求項 2 又は 3 に記載の排気ガス浄化用ハニカムフィルタ。

【請求項 5】 独立気孔形成可能な材料を含有することを特徴とする接着剤。

【請求項 6】 独立気孔形成可能な材料は、発泡材、無機バルーン及び有機バルーンからなる群から選択される少なくとも 1 の材料からなる請求項 5 に記載の接着剤。

【請求項 7】 多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱状の多孔質セラミック部材が接着剤層を介して複数個結束され、前記貫通孔を隔てる隔壁が粒子捕集用フィルタとして機能するように構成された排気ガス浄化用ハニカムフ

ィルタであって、

前記接着剤層は、請求項 5 又は 6 に記載の接着剤を用いてなることを特徴とする排気ガス浄化用ハニカムフィルタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排気ガス中のパティキュレート等を除去するフィルタとして用いられる排気ガス浄化用ハニカムフィルタ、及び、接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

バス、トラック等の車両や建設機械等の内燃機関から排出される排気ガス中に含有されるパティキュレートが環境や人体に害を及ぼすことが最近問題となっている。

この排気ガスを多孔質セラミックを通過させ、排気ガス中のパティキュレートを捕集して、排気ガスを浄化することができるセラミックフィルタが種々提案されている。

【0003】

このようなセラミックフィルタは、通常、一方向に多数の貫通孔が並設され、貫通孔同士を隔てる隔壁がフィルタとして機能するようになっている。

即ち、セラミックフィルタに形成された貫通孔は、排気ガスの入り口側又は出口側の端部のいずれかが充填材により目封じされ、一の貫通孔に流入した排気ガスは、必ず貫通孔を隔てる隔壁を通過した後、他の貫通孔から流出するようになり、排気ガスがこの隔壁を通過する際、パティキュレートが隔壁部分で捕捉され、排気ガスが浄化される。

【0004】

このような排気ガスの浄化作用に伴い、セラミックフィルタの貫通孔を隔てる隔壁部分には、次第にパティキュレートが堆積し、目詰まりを起こして通気を妨げるようになる。このため、上記セラミックフィルタでは、定期的にヒータ等の加

熱手段を用いて目詰まりの原因となっているパティキュレートを燃焼除去して再生する必要がある。

【0005】

しかし、この再生処理においては、セラミックフィルタの均一な加熱が難しく、パティキュレートの燃焼に伴う局所的な発熱が発生するため、大きな熱応力が発生する。また、通常の運転時においても、排気ガスの急激な温度変化が与える熱衝撃等によって、セラミックフィルタの内部に不均一な温度分布が生じ、熱応力が発生する。

その結果、上記セラミックフィルタが単一のセラミック部材から構成されている場合、クラックが発生し、パティキュレートの捕集に重大な支障を与えるといった問題点があった。

さらに、大型のセラミックフィルタを製造しようとする、焼成時の焼成収縮が大きくなるため、形状の制御が困難になるという問題点もあった。

【0006】

そのため、セラミックフィルタを多数の貫通孔が形成された複数の多孔質セラミック部材に分割し、この多孔質セラミック部材が接着剤層を介して結束された構造のハニカムフィルタが開示されている（例えば、特許文献1及び特許文献2参照）。

このようなハニカムフィルタは、再生処理時や運転時に、ハニカムフィルタに作用する熱応力を低減させることができるとともに、多孔質セラミック部材の個数を増減させることで自由にその大きさを調整することができる。

【0007】

ところで、このような構造からなる従来のハニカムフィルタにおいて、上記多孔質セラミック部材の熱膨張率と、上記接着剤層の熱膨張率とは同等であることが好ましいと考えられていた。

何故ならば、上記ハニカムフィルタは、現実的に、例えば、10～800℃といった広い温度範囲において使用されるものであり、多孔質セラミック部材の熱膨張率と、接着剤層の熱膨張率とが異なるものであると、これらの熱膨張率の相違に起因して多孔質セラミック部材や接着剤層にクラックが発生してしまうと考え



られていたからである。

【0008】

しかしながら、このように多孔質セラミック部材の熱膨張率と、接着剤層の熱膨張率とを全く同等なものにすると、単一なセラミック部材からなるものと変わらなくなるため、パティキュレートの蓄積量の不均一や、ハニカムフィルタに触媒を担持させた場合の触媒量の不均一、さらに、ヒータや排気ガス等による加熱の不均一等に起因して、ハニカムフィルタにパティキュレートの局所的な燃焼、即ち、局所的な温度変化が生じた場合、この局所的な温度変化が生じた部分と、それ以外の部分との間に大きな熱応力が発生し、多孔質セラミック部材や接着剤層にクラックが発生することがあった。

【0009】

また、近年、排出される排気ガスの温度によりハニカムフィルタ内部の温度を迅速に上昇させるために、ハニカムフィルタの熱容量を低減させることが検討されている。このような低熱容量のハニカムフィルタに排気ガス中のCO、HC及びNO<sub>x</sub>等を浄化することができる触媒を担持させた場合、高温の排気ガス等によりハニカムフィルタの温度を迅速に触媒活性温度にまで上昇させることができるため、上記ハニカムフィルタを触媒担持体としても好適に使用することができる。

また、ハニカムフィルタに多量の触媒を担持させて運転しても、エンジンからハニカムフィルタに至るまでの部分の圧力（背圧）が高くなりすぎないように、ハニカムフィルタの気孔率を高くすることも検討されている。

【0010】

ところが、このような低熱容量及び高気孔率のハニカムフィルタは、その密度が低く、強度に乏しいものであった。そのため、このような低密度のハニカムフィルタに触媒担持量の不均一やヒータや排気ガス等による加熱の不均一等に起因した局所的な温度変化が生じた場合、この局所的な温度変化を生じた部分と、それ以外の部分との間に大きな熱応力が発生し、多孔質セラミック部材や接着剤層にクラックが発生してしまうという問題もあった。

【0011】

## 【特許文献1】

特開平8-28246号公報

## 【特許文献2】

特開2001-190916号公報

## 【0012】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、これらの問題を解決するためになされたもので、ハニカムフィルタに局部的な温度変化が生じることで発生した熱応力を緩和させることができ、クラックが発生することがなく、強度、耐久性及び昇温特性に優れる排気ガス浄化用ハニカムフィルタ、並びに、低熱容量で、かつ、発生した熱応力を緩和させることができる接着剤を提供することを目的とするものである。

## 【0013】

## 【課題を解決するための手段】

第一の本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタは、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱状の多孔質セラミック部材が接着剤層を介して複数個結束され、上記貫通孔を隔てる隔壁が粒子捕集用フィルタとして機能するように構成された排気ガス浄化用ハニカムフィルタであって、

上記接着剤層の熱膨張率 $\alpha_L$ と、上記多孔質セラミック部材の熱膨張率 $\alpha_F$ とが、 $0.01 < |\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F < 1.0$ の関係を有することを特徴とするものである。

## 【0014】

第二の本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタは、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱状の多孔質セラミック部材が接着剤層を介して複数個結束され、上記貫通孔を隔てる隔壁が粒子捕集用フィルタとして機能するように構成された排気ガス浄化用ハニカムフィルタであって、

上記接着剤層の単位体積当たりの熱容量が上記多孔質セラミック部材の単位体積当たりの熱容量よりも低いことを特徴とするものである。

## 【0015】

また、本発明の接着剤は、独立気孔形成可能な材料を含有することを特徴とする

ものである。

以下、本発明について説明する。

【0016】

【発明の実施の形態】

第一の本発明は、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱状の多孔質セラミック部材が接着剤層を介して複数個結束され、上記貫通孔を隔てる隔壁が粒子捕集用フィルタとして機能するように構成された排気ガス浄化用ハニカムフィルタであって、

上記接着剤層の熱膨張率 $\alpha_L$ と、上記多孔質セラミック部材の熱膨張率 $\alpha_F$ とが、 $0.01 < |\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F < 1.0$ の関係を有することを特徴とする排気ガス浄化用ハニカムフィルタである。

【0017】

第一の本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタ（以下、単に第一の本発明のハニカムフィルタともいう）では、接着剤層の熱膨張率 $\alpha_L$ と、多孔質セラミック部材の熱膨張率 $\alpha_F$ との関係式 $|\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F$ の下限が0.01を超え、上限が1.0未満である。但し、上記関係式の値は300～900℃において数点測定した場合、それぞれで満たされることが望ましいが、これらの平均値が上記関係式を満たすものであってもよい。

【0018】

上記関係式 $|\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F$ が0.01以下であると、接着剤層の熱膨張率と多孔質セラミック部材の熱膨張率とが殆ど同じとなり、パーティキュレートの蓄積量の不均一、触媒を担持させた場合の触媒量の不均一、及び、ヒータや排気ガス等による加熱の不均一等に起因して、ハニカムフィルタに局所的な燃焼が起こった場合に生じる局所的な熱応力を緩和させることができず、多孔質セラミック部材や接着剤層にクラックが発生し、ハニカムフィルタの強度が低下するとともに、排気ガス漏出の原因となる。一方、上記関係式 $|\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F$ が1.0以上であると、ハニカムフィルタの通常の使用において、排気ガスの温度差に伴う接着剤層の熱膨張と、多孔質セラミック部材の熱膨張との差が大きくなりすぎ、やはり多孔質セラミック部材や接着剤層にクラックが発生し、ハニカムフィ

ルタの強度が低下するとともに、排気ガス漏出の原因となる。

なお、上記関係式  $|\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F$  の下限は 0.02 を超え、上限は 0.5 未満であることが望ましい。多孔質セラミック部材や接着剤層にクラックが発生することをより確実に防止することができるからである。

#### 【0019】

上記多孔質セラミック部材の熱膨張率  $\alpha_F$  としては特に限定されず、使用するセラミック材料等により適宜決定されるが、 $0.1 \times 10^{-6} \sim 10.0 \times 10^{-6}$  ( $1/K$ ) 程度であることが望ましい。上記多孔質セラミック部材の熱膨張率  $\alpha_F$  が  $0.1 \times 10^{-6}$  ( $1/K$ ) 未満であると、熱膨張率が小さすぎ、セラミック材料の選定が困難となることがあり、一方、上記多孔質セラミック部材の熱膨張率  $\alpha_F$  が  $10.0 \times 10^{-6}$  ( $1/K$ ) を超えると、第一の本発明のハニカムフィルタの通常の使用において、多孔質セラミック部材が大きく膨張、収縮することとなり、容易に多孔質セラミック部材や接着剤層にクラックが発生することがある。

#### 【0020】

上記接着剤層の熱膨張率  $\alpha_L$  としては特に限定されず、上述した多孔質セラミック部材の熱膨張率  $\alpha_F$  との間で、上記  $0.01 < |\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F < 1.0$  が成り立つように適宜決定されるが、 $0.1 \times 10^{-6} \sim 10.0 \times 10^{-6}$  ( $1/K$ ) 程度であることが望ましい。上記接着剤層の熱膨張率  $\alpha_L$  が  $0.1 \times 10^{-6}$  ( $1/K$ ) 未満であると、材料の選定が困難となることがある。一方、上記接着剤層の熱膨張率  $\alpha_L$  が  $10.0 \times 10^{-6}$  ( $1/K$ ) を超えると、第一の本発明のハニカムフィルタの通常の使用において、接着剤層が大きく膨張、収縮することとなり、多孔質セラミック部材や接着剤層に容易にクラックが発生することがある。

#### 【0021】

なお、上記関係式において、接着剤層の熱膨張率  $\alpha_L$  と、多孔質セラミック部材の熱膨張率  $\alpha_F$  との差  $\alpha_L - \alpha_F$  を示す分子部分が絶対値となっているのは、使用する接着剤層や多孔質セラミック部材材質、及び、温度によっては、多孔質セラミック部材の熱膨張率  $\alpha_F$  の方が、接着剤層の熱膨張率  $\alpha_L$  よりも大きくなる

ことがあるからである。

【 0 0 2 2 】

次に、第一の本発明のハニカムフィルタを構成する各部材について図面を用いて詳細に説明する。

【 0 0 2 3 】

図 1 は、第一の本発明のハニカムフィルタの一例を模式的に示した斜視図であり、図 2 ( a ) は、第一の本発明のハニカムフィルタを構成する多孔質セラミック部材の一例を模式的に示した斜視図であり、( b ) は、その A - A 線断面図である。

【 0 0 2 4 】

図 1 に示したように、第一の本発明のハニカムフィルタ 1 0 は、多孔質セラミック部材 2 0 が接着剤層 1 4 を介して複数個結束されてセラミックブロック 1 5 を構成し、このセラミックブロック 1 5 の周囲にシール材層 1 3 が形成されている。また、この多孔質セラミック部材 2 0 は、図 2 に示したように、長手方向に多数の貫通孔 2 1 が並設され、貫通孔 2 1 同士を隔てる隔壁 2 3 がフィルタとして機能するようになっている。

【 0 0 2 5 】

即ち、多孔質セラミック部材 2 0 に形成された貫通孔 2 1 は、図 2 ( b ) に示したように、排気ガスの入り口側又は出口側の端部のいずれかが充填材 2 2 により目封じされ、一の貫通孔 2 1 に流入した排気ガスは、必ず貫通孔 2 1 を隔てる隔壁 2 3 を通過した後、他の貫通孔 2 1 から流出されるようになっている。

また、シール材層 1 3 は、ハニカムフィルタ 1 0 を内燃機関の排気通路に設置した際、セラミックブロック 1 5 の外周部から排気ガスが漏れ出すことを防止する目的で設けられているものである。

【 0 0 2 6 】

このような構成のハニカムフィルタ 1 0 が内燃機関の排気通路に設置され、内燃機関より排出された排気ガス中のパーティキュレートは、このハニカムフィルタ 1 0 を通過する際に隔壁 2 3 により捕捉され、排気ガスが浄化される。

このようなハニカムフィルタ 1 0 は、極めて耐熱性に優れ、再生処理等も容易で

あるため、種々の大型車両やディーゼルエンジン搭載車両等に使用されている。

【0027】

多孔質セラミック部材20の材料としては特に限定されず、例えば、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化物セラミック、炭化珪素、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化タングステン等の炭化物セラミック、アルミナ、ジルコニア、コージュライト、ムライト等の酸化物セラミック等を挙げることができるが、これらのなかでは、耐熱性が大きく、機械的特性に優れ、かつ、熱伝導率も大きい炭化珪素が望ましい。

【0028】

また、多孔質セラミック部材20の気孔率は特に限定されないが、40～80%程度であることが望ましい。気孔率が40%未満であると、ハニカムフィルタ10がすぐに目詰まりを起こすことがあり、一方、気孔率が80%を超えると、多孔質セラミック部材20の強度が低下して容易に破壊されることがある。

なお、上記気孔率は、例えば、水銀圧入法、アルキメデス法及び走査型電子顕微鏡(SEM)による測定等、従来公知の方法により測定することができる。

【0029】

また、多孔質セラミック部材20の平均気孔径は5～100 $\mu$ mであることが望ましい。平均気孔径が5 $\mu$ m未満であると、パーティキュレートが容易に目詰まりを起こすことがある。一方、平均気孔径が100 $\mu$ mを超えると、パーティキュレートが気孔を通り抜けてしまい、該パーティキュレートを捕集することができず、フィルタとして機能することができないことがある。

【0030】

このような多孔質セラミック部材20を製造する際に使用するセラミックの粒径としては特に限定されないが、後の焼成工程で収縮が少ないものが望ましく、例えば、0.3～50 $\mu$ m程度の平均粒径を有する粉末100重量部と、0.1～1.0 $\mu$ m程度の平均粒径を有する粉末5～65重量部とを組み合わせたものが望ましい。上記粒径のセラミック粉末を上記配合で混合することで、多孔質セラミック部材20を製造することができるからである。

【0031】

接着剤層 14 を構成する材料としては特に限定されず、例えば、無機バインダー、有機バインダー、無機繊維及び無機粒子からなるもの等を挙げることができる。

#### 【0032】

上記無機バインダーとしては、例えば、シリカゾル、アルミナゾル等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。上記無機バインダーのなかでは、シリカゾルが望ましい。

#### 【0033】

上記有機バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。上記有機バインダーのなかでは、カルボキシメチルセルロースが望ましい。

#### 【0034】

上記無機繊維としては、例えば、シリカーアルミナ、ムライト、アルミナ、シリカ等のセラミックファイバー等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。上記無機繊維のなかでは、シリカーアルミナファイバーが望ましい。

#### 【0035】

上記無機粒子としては、例えば、炭化物、窒化物等を挙げることができ、具体的には、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素等からなる無機粉末又はウイスキー等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。上記無機粒子のなかでは、熱伝導性に優れる炭化珪素が望ましい。

#### 【0036】

また、接着剤層 14 には発泡材が含まれていてもよい。接着剤層 14 の気孔率を変化させることができるため、接着剤層 14 の熱膨張率  $\alpha_L$  を調整することができるからである。

上記発泡材としては使用時の加熱により分解されるものであれば特に限定されず、例えば、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウム、酢酸アミル、酢酸ブチル及びジアゾアミノベンゼン等発泡材として公知のものを挙げることができる。

## 【0037】

さらに、接着剤層14には、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等の樹脂や、無機物や有機物等のバルーン等が含まれていてもよい。接着剤層14の気孔率を制御することができ、接着剤層14の熱膨張率 $\alpha_L$ を調整することができるからである。

## 【0038】

上記熱可塑性樹脂としては特に限定されず、例えば、アクリル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン等を挙げることができ、上記熱硬化性樹脂としては特に限定されず、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂等を挙げることができる。

これらの樹脂の形状としては特に限定されず、例えば、球形、楕円球形、立方体状、不定形塊状、柱状及び板状等任意の形状を挙げることができる。

また、上記樹脂が球形である場合、その平均粒径は30～300 $\mu\text{m}$ であることが望ましい。

## 【0039】

上記バルーンとは、所謂、バブルや中空球を含む概念であり、上記有機物バルーンとしては特に限定されず、例えば、アクリルバルーン、ポリエステルバルーン等を挙げることができ、上記無機物バルーンとしては特に限定されず、例えば、アルミナバルーン、ガラスマイクロバルーン、シラスバルーン、フライアッシュバルーン（FAバルーン）及びムライトバルーン等を挙げることができる。

これらバルーンの形状、及び、平均粒径等は、上述した樹脂と同様であることが望ましい。

## 【0040】

ここで、上記発泡材や、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂等の樹脂や、有機物バルーンが接着剤層14に含まれていることで、接着剤層14の熱膨張率 $\alpha_L$ を調整することができるのは、以下の通りであると考えられる。即ち、上述した材料は、第一の本発明のハニカムフィルタを製造した段階では接着剤層中に略均一な状態で分散しているが、上記ハニカムフィルタを実際に使用することで高温に加熱されると、上記発泡材等の有機分は分解されて焼失し、接着剤層に気孔が形成され



る。このとき、接着剤層に形成される気孔の気孔率や気孔径等を調整することで、接着剤層の熱膨張率 $\alpha_L$ の値を調整することができると考えられる。その結果、接着剤層の熱膨張率 $\alpha_L$ と、多孔質セラミック部材の熱膨張率 $\alpha_F$ との関係式 $|\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F$ を上述した範囲内とすることができる。但し、無機バルーンが含まれている場合、接着剤層に残留することで気孔率等を調整することができる。

なお、上述したような接着剤層14は、第一の本発明のハニカムフィルタを実際に使用する前の状態、即ち、接着剤層が排気ガス等により一度も加熱されていない状態を規定したものであり、第一の本発明のハニカムフィルタを使用し、接着剤層14が排気ガス等により高温に加熱されると、上述した有機バインダー、発泡材、樹脂及び有機バルーン等の有機成分は分解されて焼失する。

#### 【0041】

図1に示したハニカムフィルタ10では、セラミックブロック15の形状は円柱状であるが、第一の本発明のハニカムフィルタにおいては、セラミックブロックの形状は円柱状に限定されることはなく、例えば、楕円柱状や角柱状等任意の形状のものを挙げることができる。

#### 【0042】

また、セラミックブロック15の外周に形成されたシール材層13としては特に限定されず、例えば、上述した接着剤層14と同様の材料を挙げることができる。

#### 【0043】

また、第一の本発明のハニカムフィルタの気孔中には、排気ガス中のCO、HC及びNO<sub>x</sub>等を浄化することができる触媒が担持されていてもよい。

このような触媒が担持されていることで、第一の本発明のハニカムフィルタは、排気ガス中のパーティキュレートを捕集するフィルタとして機能するとともに、排気ガスに含有される上記CO、HC及びNO<sub>x</sub>等を浄化するための触媒担持体として機能することができる。

#### 【0044】

上記触媒としては、例えば、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属を挙げるこ

とができる。上記貴金属からなる触媒が担持された第一の本発明のハニカムフィルタは、従来公知の触媒付DPF（ディーゼル・パティキュレート・フィルタ）と同様のガス浄化装置として機能するものである。従って、ここでは、第一の本発明のハニカムフィルタが触媒担持体としても機能する場合の詳しい説明を省略する。

但し、第一の本発明のハニカムフィルタに担持させることができる触媒は、上記貴金属に限定されることはなく、排気ガス中のCO、HC及びNO<sub>x</sub>等を浄化することができる触媒であれば、任意のものを担持させることができる。

#### 【0045】

上述した通り、第一の本発明のハニカムフィルタは、接着剤層の熱膨張率 $\alpha_L$ と、多孔質セラミック部材の熱膨張率 $\alpha_F$ とが、 $0.01 < |\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F < 1.0$ の関係を有する。即ち、第一の本発明のハニカムフィルタを構成する接着剤層の熱膨張率と、多孔質セラミック部材の熱膨張率とは同一ではなく、僅かに異なったものである。そのため、第一の本発明のハニカムフィルタは、パティキュレートの蓄積量の不均一や、ハニカムフィルタに触媒を担持させた場合の触媒量の不均一、さらに、ヒータや排気ガス等による加熱の不均一等に起因して、局所的な燃焼、即ち、局所的な温度変化が生じた場合であっても、上記局所的な温度変化が生じた部分と、それ以外の部分との間で生じた熱応力を好適に緩和させることができ、多孔質セラミック部材や接着剤層にクラックが発生することがない。

従って、第一の本発明のハニカムフィルタは、強度及び耐久性に優れたものとなる。

#### 【0046】

次に、第一の本発明のハニカムフィルタの製造方法の一例について図1及び図2を参照しながら説明する。

#### 【0047】

第一の本発明のハニカムフィルタを製造するには、まず、セラミックブロック15となるセラミック積層体を作製する。

このセラミック積層体は、多数の貫通孔21が隔壁23を隔てて長手方向に並設

された角柱形状の多孔質セラミック部材 2 0 が、接着剤層 1 4 を介して複数個結束された角柱構造である。

【 0 0 4 8 】

多孔質セラミック部材 2 0 を製造するには、まず、上述したようなセラミック粉末にバインダー及び分散媒液を加えて混合組成物を調製する。

【 0 0 4 9 】

上記バインダーとしては特に限定されず、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。

上記バインダーの配合量は、通常、セラミック粉末 1 0 0 重量部に対して、1 ～ 1 0 重量部程度が望ましい。

【 0 0 5 0 】

上記分散媒液としては特に限定されず、例えば、ベンゼン等の有機溶媒；メタノール等のアルコール、水等を挙げることができる。

上記分散媒液は、混合組成物の粘度が一定範囲内となるように、適量配合される。

【 0 0 5 1 】

これらセラミック粉末、バインダー及び分散媒液は、アトライター等で混合した後、ニーダー等で十分に混練し、押し出し成形法等により、図 2 に示した多孔質セラミック部材と略同形状の柱状の生成形体を作製する。

【 0 0 5 2 】

上記生成形体を、マイクロ波乾燥機等を用いて乾燥させた後、所定の貫通孔に封口材を充填する封口処理を施し、再度、マイクロ波乾燥機等で乾燥処理を施す。上記封口材としては特に限定されず、例えば、上記混合組成物と同様のものを挙げることができる。

【 0 0 5 3 】

次に、上記封口処理を経た生成形体を、酸素含有雰囲気下、4 0 0 ～ 6 5 0 ℃程度に加熱することで脱脂し、バインダー等を揮散させるとともに、分解、消失させ、略セラミック粉末のみを残留させる。

## 【0054】

そして、上記脱脂処理を施した後、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、2000～2200℃程度に加熱することで焼成し、セラミック粉末を焼結させて多孔質セラミック部材20を製造する。

なお、このようにして製造した多孔質セラミック部材20の熱膨張率 $\alpha_F$ は、使用したセラミック材料により決定される。

## 【0055】

次に、図3に示したように、このセラミック積層体を作製する。

即ち、まず、多孔質セラミック部材20が斜めに傾斜した状態で積み上げることができるように、断面V字形状に構成された台30の上に、多孔質セラミック部材20を傾斜した状態で載置した後、上側を向いた2つの側面20a、20bに、接着剤層14となる接着剤ペーストを均一な厚さで塗布して接着剤ペースト層を形成し、この接着剤ペースト層の上に、順次他の多孔質セラミック部材20を積層する工程を繰り返し、所定の大きさの角柱状のセラミック積層体を作製する。

## 【0056】

そして、このセラミック積層体を50～100℃、1時間程度の条件で加熱して上記接着剤ペースト層を乾燥、固化させて接着剤層14とし、その後、例えば、ダイヤモンドカッター等を用いて、その外周部を図1に示したような形状に切削することで、セラミックブロック15を作製することができる。

## 【0057】

接着剤層14を構成する材料としては特に限定されず、例えば、上述したような無機バインダー、有機バインダー、無機繊維及び無機粒子を含む接着剤ペーストを使用することができる。

また、上記接着剤ペースト中には、少量の水分や溶剤等を含んでいてもよいが、このような水分や溶剤等は、通常、接着剤ペーストを塗布した後の加熱等により殆ど飛散する。

## 【0058】

ここで、接着剤層14の熱膨張率 $\alpha_L$ と、上述した多孔質セラミック部材20の

熱膨張率 $\alpha_F$ とが、 $0.01 < |\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F < 1.0$ の関係を満たすように、接着剤層14の熱膨張率 $\alpha_L$ を調整する必要がある。

接着剤層14の熱膨張率 $\alpha_L$ を調整するには、材料配合、気孔率や原料を変えることが必要であり、その方法としては特に限定されず、例えば、上記接着剤ペーストに、上述した発泡材や、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等の樹脂、及び、有機物バルーンを添加する方法や、調製する接着剤ペーストの攪拌時間を変える方法等を挙げることができる。

#### 【0059】

また、上記無機バインダーの含有量の下限は、固形分で、1重量%が望ましく、5重量%がさらに望ましい。一方、上記無機バインダーの含有量の上限は、固形分で、30重量%が望ましく、15重量%がより望ましく、9重量%がさらに望ましい。上記無機バインダーの含有量が1重量%未満では、接着強度の低下を招くことがあり、一方、30重量%を超えると、熱伝導率の低下を招くことがある。

#### 【0060】

上記有機バインダーの含有量の下限は、固形分で、0.1重量%が望ましく、0.2重量%がより望ましく、0.4重量%がさらに望ましい。一方、上記有機バインダーの含有量の上限は、固形分で、5.0重量%が望ましく、1.0重量%がより望ましく、0.6重量%がさらに望ましい。上記有機バインダーの含有量が0.1重量%未満では、接合層14のマイグレーションを抑制するのが難しくなることがあり、一方、5.0重量%を超えると、接合層14が高温にさらされた場合に、有機バインダーが焼失し、接着強度が低下することがある。

#### 【0061】

上記無機繊維の含有量の下限は、固形分で、10重量%が望ましく、20重量%がより望ましい。一方、上記無機繊維の含有量の上限は、固形分で、70重量%が望ましく、40重量%がより望ましく、30重量%がさらに望ましい。上記無機繊維の含有量が10重量%未満では、弾性及び強度が低下することがあり、一方、70重量%を超えると、熱伝導性の低下を招くとともに、弾性体としての効果が低下することがある。

## 【0062】

上記無機粒子の含有量の下限は、固形分で、3重量%が望ましく、10重量%がより望ましく、20重量%がさらに望ましい。一方、上記無機粒子の含有量の上限は、固形分で、80重量%が望ましく、60重量%がより望ましく、40重量%がさらに望ましい。上記無機粒子の含有量が3重量%未満では、熱伝導率の低下を招くことがあり、一方、80重量%を超えると、接合層14が高温にさらされた場合に、接着強度の低下を招くことがある。

## 【0063】

また、上記無機繊維のショット含有量の下限は、1重量%が望ましく、上限は、10重量%が望ましく、5重量%がより望ましく、3重量%がさらに望ましい。また、その繊維長の下限は、1  $\mu\text{m}$ が望ましく、上限は、100mmが望ましく、1000  $\mu\text{m}$ がより望ましく、500  $\mu\text{m}$ がさらに望ましい。

## 【0064】

ショット含有量を1重量%未満とするのは製造上困難であり、ショット含有量が10重量%を超えると、多孔質セラミック部材20の壁面を傷つけてしまうことがある。また、繊維長が1  $\mu\text{m}$ 未満では、弾性を有するハニカムフィルタ10を形成することが難しく、100mmを超えると、毛玉のような形態をとりやすくなるため、無機粒子の分散が悪くなるとともに、接着剤層14の厚みを薄くできない。

## 【0065】

上記無機粉末の粒径の下限は、0.01  $\mu\text{m}$ が望ましく、0.1  $\mu\text{m}$ がより望ましい。一方、上記無機粒子の粒径の上限は、100  $\mu\text{m}$ が望ましく、15  $\mu\text{m}$ がより望ましく、10  $\mu\text{m}$ がさらに望ましい。無機粒子の粒径が0.01  $\mu\text{m}$ 未満では、コストが高くなることがあり、一方、無機粒子の粒径が100  $\mu\text{m}$ を超えると、充填率が悪くなり接着力及び熱伝導性の低下を招くことがある。

## 【0066】

この接着剤ペースト中には、接着剤ペーストを柔軟にし、流動性を付与して塗布しやすくするため、上記した無機繊維、無機バインダー、有機バインダー及び無機粒子のほかに、およそ総重量の35～65重量%程度の水分や他のアセトン、

アルコール等の溶剤等が含まれていてもよく、この接着剤ペーストの粘度は、 $15 \sim 25 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ( $1 \text{ 万} \sim 2 \text{ 万 cps (cP)}$ ) が望ましい。

【0067】

次に、このようにして作製したセラミックブロック 15 の周囲にシール材層 13 の層を形成するシール材形成工程を行う。

【0068】

このシール材形成工程においては、まず、セラミックブロック 15 をその長手方向で軸支して回転させる。

セラミックブロック 15 の回転速度は特に限定されないが、 $2 \sim 10 \text{ min}^{-1}$  であることが望ましい。

【0069】

続いて、回転しているセラミックブロック 15 の外周部にシール材ペーストを付着させる。上記シール材ペーストとしては特に限定されず、上述した接着剤ペーストと同様のものを挙げることができる。

【0070】

次に、このようにして形成したシール材ペースト層を  $120^\circ\text{C}$  程度の温度で乾燥させることにより、水分を蒸発させてシール材層 13 とし、図 1 に示したように、セラミックブロック 15 の外周部にシール材層 13 が形成された第一の本発明のハニカムフィルタ 10 の製造を終了する。

【0071】

次に、第二の本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタについて説明する。

第二の本発明は、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱状の多孔質セラミック部材が接着剤層を介して複数個結束され、上記貫通孔を隔てる隔壁が粒子捕集用フィルタとして機能するように構成された排気ガス浄化用ハニカム構造体であって、

上記接着剤層の単位体積当たりの熱容量が上記多孔質セラミック部材の単位体積当たりの熱容量よりも低いことを特徴とする排気ガス浄化用ハニカムフィルタである。

【0072】

第二の本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタ（以下、単に第二の本発明のハニカムフィルタともいう）では、接着剤層の単位体積当たりの熱容量が多孔質セラミック部材の単位体積当たりの熱容量よりも低い。即ち、多孔質セラミック部材の単位体積当たりの熱容量に対する、接着剤層の単位体積当たりの熱容量の割合が100%未満である。両者の関係に関し、300～900℃において数点測定した場合、それぞれで接着剤層の単位体積当たりの熱容量が多孔質セラミック部材の単位体積当たりの熱容量よりも低いことが望ましいが、接着剤層の単位体積当たりの熱容量の平均値が、多孔質セラミック部材の単位体積当たりの熱容量の平均値よりも低くてもよい。

### 【0073】

上記のように規定したのは、第二の本発明のハニカムフィルタでは、接着剤層の熱容量を低下させることにより、ハニカムフィルタ全体としての熱容量を低下させるためである。ハニカムフィルタ全体の熱容量を低下させるには、多孔質セラミック部材の熱容量または接着剤層の熱容量を下げる必要がある。ここで、多孔質セラミック部材の熱容量を低下させるには、比熱の低いセラミック材料にするか、密度の低い多孔質体にする必要がある。しかし、比熱は、一般に、材料固有の数値を示すため、材料を変えない限り変更することができず、また、低い密度の多孔質体とするには、多孔質セラミックの気孔率をより高くしたり、ハニカムの開口率（フィルタの単位断面積当たりの開口部（壁のない空間）の面積割合）を高くしたりする必要があるので、多孔質セラミック部材の熱容量を低下させると、多孔質セラミック部材の機械的な強度が低下する等の問題を生じることとなる。

また、ハニカムフィルタにおいて、接着剤層の単位体積当たりの熱容量が、多孔質セラミック部材の単位体積当たりの熱容量よりも高いと、捕集されたパーティキュレートの再生や、触媒の活性温度を高くさせるために、多孔質セラミック部材を昇温させようとしても、接着剤層の昇温に多くの熱量が必要となるため、多孔質セラミック部材が昇温しにくくなり、ハニカムフィルタ全体としての昇温特性が劣ることになる。その結果、例えば、ハニカムフィルタに触媒を担持させて触媒担持体として機能させた場合、ハニカムフィルタを、当該触媒が排気ガス中の



CO、HC及びNO<sub>x</sub>等を浄化することができる温度にまで迅速に昇温させることができないため、上記排気ガス中のCO、HC及びNO<sub>x</sub>等の浄化能力に劣るものとなる。

なお、第二の本発明のハニカムフィルタにおいて、多孔質セラミック部材の単位体積当たりの熱容量に対する、接着剤層の単位体積当たりの熱容量の割合は、90%以下であることが望ましい。第二の本発明のハニカムフィルタをより昇温特性に優れたものとすることができるからである。

【0074】

第二の本発明のハニカムフィルタにおいて、多孔質セラミック部材の単位体積当たりの熱容量に対する、接着剤層の単位体積当たりの熱容量の割合は、20%以上であることが望ましい。20%未満であると、接着剤層の単位体積当たりの熱容量が、第二の本発明のハニカムフィルタの単位体積当たりの熱容量よりも低くなりすぎ、排出される高温の排気ガスにより上記接着剤層の温度が急激に上昇して第二の本発明のハニカムフィルタを構成する多孔質セラミック部材との間に大きな熱応力が生じるため、上記接着剤層と多孔質セラミック部材との間にクラックが発生することがある。

さらに、第二の本発明のハニカムフィルタの単位体積当たりの熱容量に対する、接着剤層の単位体積当たりの熱容量の割合は、25%以上であることがより望ましい。

【0075】

第二の本発明のハニカムフィルタに用いられる多孔質セラミック部材の単位体積(1 m<sup>3</sup>)当たりの熱容量としては特に限定されず、使用するセラミック材料等により適宜決定されるが、600~3000 (kJ/(K・m<sup>3</sup>)) 程度であることが望ましい。熱容量を600 (kJ/(K・m<sup>3</sup>)) 未満とするには、多孔質セラミック部材の気孔率を非常に高くする必要があるが、このような多孔質セラミック部材は、その密度が非常に低くなるため、強度が低下して容易に破壊されることがある。また、フィルタとして使用したときに、熱への応答性が良くなるために、容易に昇温されやすい反面、冷めやすくなるために、結果的にフィルタを高温状態で保ちにくくなるため、昇温しにくくなる。一方、熱容量が300

0 (kJ / (K · m<sup>3</sup>)) を超えるものであると、熱容量を高く設定するために第二の本発明のハニカムフィルタの気孔率を低く設定しなければならず、背圧が高くなってエンジン等の性能に影響を与えてしまう。また、フィルタとして使用したときに、熱容量が高いため、昇温させるのに、より多くの熱エネルギーが必要となるため、昇温特性に劣ることになる。

## 【0076】

上記接着剤層の単位体積 (1 m<sup>3</sup>) 当たりの熱容量としては特に限定されず、第二の本発明のハニカムフィルタの単位体積当たりの熱容量よりも小さくなるように適宜調整されるが、400 ~ 2300 (kJ / (K · m<sup>3</sup>)) 程度であることが望ましい。400 (kJ / (K · m<sup>3</sup>)) 未満であると、第二の本発明のハニカムフィルタの単位体積当たりの熱容量との差が大きくなり、排出される高温の排気ガスにより上記接着剤層の温度が急激に上昇して第二の本発明のハニカムフィルタを構成する多孔質セラミック部材との間に大きな熱応力が生じるため、上記接着剤層と多孔質セラミック部材との間にクラックが発生することがある。一方、2300 (kJ / (K · m<sup>3</sup>)) を超えると、第二の本発明のハニカムフィルタの熱容量が大きくなり、フィルタとして使用したときに、接着剤層の熱容量が大きいため、接着剤層を昇温させるのに多くの熱エネルギーが必要となり、第二の本発明のハニカムフィルタ全体の昇温特性が劣ることになるからである。また、材料の選定が困難となることがある。

## 【0077】

第二の本発明のハニカムフィルタにおいて、接着剤層の単位体積当たりの熱容量を、ハニカムフィルタの単位体積当たりの熱容量よりも低くする方法としては特に限定されず、例えば、多孔質セラミック部材及び接着剤の材料を選択する方法や、接着剤層の気孔率を増加させる方法等を挙げることができるが、これらのなかでは、接着剤層の気孔率を増加させる方法が望ましい。第二の本発明のハニカムフィルタの全体の熱容量が低下し、排出される高温の排気ガスにより第二の本発明のハニカムフィルタの温度を迅速に上昇させることができるからである。

## 【0078】

上記接着剤層の気孔率を増加させる方法としては特に限定されず、例えば、接着

剤層中に第一の本発明のハニカムフィルタの接着剤層において説明した、発泡材、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂等の樹脂、無機物や有機物等のバルーンを含有させる方法等が挙げられる。

【0079】

第二の本発明のハニカムフィルタでは、接着剤に上述した発泡材や、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等の樹脂や、無機物や有機物等のバルーン等を含むことにより、接着剤層の単位体積当たりの熱容量を調整することができる。

これは、上述した材料は、第二の本発明のハニカムフィルタを製造した段階では接着剤層中に均一な状態で分散しているが、実際に使用することで高温に加熱されると、上記発泡材等の有機分は分解されて焼失して接着剤層に気孔が形成され、接着剤層の密度が低下するからであると考えられる。

なお、接着剤の気孔率を上げるほかに、上述したように、接着剤を構成する無機バインダー、有機バインダー、無機繊維、無機粒子を選定する際、熱容量の低いものを選ぶことにより、接着剤の熱容量をより低下させることができる。

【0080】

上述した以外の第二の本発明のハニカムフィルタの構成要素については、第一の本発明のハニカム構造体と同様のものを使用することができるので、ここではその説明を省略する。

【0081】

上述した通り、第二の本発明のハニカムフィルタは、接着剤層の単位体積当たりの熱容量がハニカムフィルタの単位体積当たりの熱容量よりも低い。そのため、第二の本発明のハニカムフィルタは、昇温特性に優れたものとなり、当該ハニカムフィルタに触媒を担持させた場合、第二の本発明のハニカムフィルタを上記触媒が排気ガス中のCO、HC及びNO<sub>x</sub>等を浄化することができる温度にまで迅速に昇温させることができる。従って、第二の本発明のハニカムフィルタは、触媒担持体として好適に使用することができる。

【0082】

第二の本発明のハニカムフィルタの製造方法の一例について説明する。

第二の本発明のハニカムフィルタは、上述した第一の本発明のハニカムフィルタ

の製造方法の接着剤層 1 4 となる接着剤ペーストを調製する工程において、形成する接着剤層の単位体積当たりの熱容量が、多孔質セラミック部材の単位体積当たりの熱容量よりも低くなるように接着剤ペーストの組成を調整する以外は、第一の本発明のハニカムフィルタの製造方法と同様の方法で製造することができる。

【 0 0 8 3 】

次に、本発明の接着剤について説明する。

本発明の接着剤は、独立気孔形成可能な材料を含有することを特徴とする。

【 0 0 8 4 】

上記独立気孔形成可能な材料としては特に限定されず、例えば、発泡材、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂等の樹脂、無機バルーン及び有機バルーン等を挙げることができるが、これらの材料のなかでは、発泡材、無機バルーン及び有機バルーンからなる群から選択される少なくとも 1 の材料であることが望ましい。

【 0 0 8 5 】

上記発泡材、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂等の樹脂、無機バルーン及び有機バルーン等（以下、発泡材等ともいう）の含有量の上限は、80重量%が望ましく、60重量%がより望ましい。一方、上記発泡材等の含有量の下限は、0.01重量%が望ましく、1.0重量%がより望ましい。上記発泡材等の含有量が0.01重量%未満では、本発明の接着剤を用いてなる接着剤層の気孔率を余り高くすることができず、該接着剤層の熱容量が高くなるとともに、弾性が低下することがあり、一方、80重量%を超えると、本発明の接着剤を用いてなる接着剤層の気孔率が高くなりすぎ、強度が低下してクラックが発生することがある。

【 0 0 8 6 】

なお、上記発泡材、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂等の樹脂、無機バルーン及び有機バルーンの種類、形状等は、第一の本発明のハニカムフィルタの接着剤層において説明したものと同様のものが挙げられるので、ここでは詳しい説明を省略する。

【 0 0 8 7 】

本発明の接着剤は、独立気孔が形成され、これに起因して下記のような種々の効

果を奏する。従って、本発明の接着剤の用途は、このような効果（特性）が有利に働く用途であれば特に限定されず、建材用、土木用の接着剤等の用途や、金属製品、セラミック製品等を製造する際の接着剤としての用途が挙げられる。

これらのなかでは、多孔質セラミック部材が接着剤層を介して複数個結束されたハニカムフィルタにおける上記接着剤層の原料として用いられることが望ましい。上記接着剤層の熱膨張率を制御することができるため、上記ハニカムフィルタに生じる熱応力を緩和することができるからである。また、上記ハニカムフィルタ全体の気孔率を高くすることができるため熱容量を低くすることができ、上記ハニカムフィルタに大量の触媒を担持させることで触媒担持体として機能させた場合であっても、背圧の上昇を防ぐことができるからである。

#### 【0088】

上述した通り、本発明の接着剤は、独立気孔形成可能な材料を含有している。そのため、本発明の接着剤を用いてなる接着剤層に形成される気孔の気孔率等を制御することができるため、該接着剤層の熱膨張率を制御することができるとともに、単位体積当たりの熱容量を低くし、優れた弾性を維持することができる。

従って、本発明の接着剤を用いてなる接着剤層を介して、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された多孔質セラミック部材を複数個結束し、排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造すると、上記多孔質セラミック部材と上記接着剤層との間に生じる熱応力や上記接着剤層に加わる外力を緩和することができるため、上記多孔質セラミック部材と接着剤層との間にクラックが発生することがなく、強度及び耐久性に優れたものとなる。また、上記接着剤層に形成された気孔により、当該接着剤層の密度が低下し、それにより、単位体積当たりの熱容量が低下するため、上記排気ガス浄化用ハニカムフィルタの昇温特性が優れたものとなる。

このような本発明の接着剤を用いて製造された排気ガス浄化用ハニカムフィルタも本発明の1つであり、この排気ガス浄化用ハニカムフィルタは、上述したような特有の優れた効果を奏する。

#### 【0089】

#### 【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0090】

##### 実施例 1

(1) 平均粒径  $5\mu\text{m}$  の  $\alpha$  型炭化珪素粉末 60 重量%と、平均粒径  $0.5\mu\text{m}$  の  $\beta$  型炭化珪素粉末 40 重量%とを湿式混合し、得られた混合物 100 重量部に対して、有機バインダー（メチルセルロース）を 5 重量部、水を 10 重量部加えて混練して混練物を得た。次に、上記混練物に可塑剤と潤滑剤とを少量加えてさらに混練した後、押し出し成形を行い、生成形体を作製した。

次に、上記生成形体を、マイクロ波乾燥機を用いて乾燥させ、上記生成形体と同様の組成のペーストを所定の貫通孔に充填した後、再び乾燥機を用いて乾燥させた後、 $400^{\circ}\text{C}$  で脱脂し、常圧のアルゴン雰囲気下  $2200^{\circ}\text{C}$ 、3 時間で焼成を行うことにより、図 2 に示したような、その大きさが  $33\text{mm} \times 33\text{mm} \times 300\text{mm}$  で、貫通孔の数が  $31\text{個}/\text{cm}^2$ 、隔壁の厚さが  $0.3\text{mm}$  の炭化珪素焼結体からなる多孔質セラミック部材を製造した。

#### 【0091】

(2) 繊維長  $0.2\text{mm}$  のアルミナファイバー 17.6 重量%、平均粒径  $0.6\mu\text{m}$  の炭化珪素粒子 61.0 重量%、シリカゾル 9.1 重量%、カルボキシメチルセルロース 2.3 重量%、及び、発泡材として炭酸水素アンモニウム 10 重量%からなる混合物 100 重量部に、水 20 重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いて上記多孔質セラミック部材を、図 3 を用いて説明した方法により多数結束させ、続いて、ダイヤモンドカッターを用いて切断することにより、図 1 に示したような直径が  $165\text{mm}$  で円柱形状のセラミックブロックを作製した。

#### 【0092】

次に、無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー（ショット含有率：3%、繊維長： $0.1 \sim 100\text{mm}$ ）23.3 重量%、無機粒子として平均粒径  $0.3\mu\text{m}$  の炭化珪素粉末 30.2 重量%、無機バインダーとしてシリカゾル（ゾル中の  $\text{SiO}_2$  の含有率：30 重量%）7 重量%、有機バインダーとしてカルボキシメチルセルロース 0.5 重量%及び水 39 重量%を混合、混

練してシール材ペーストを調製した。

【0093】

次に、上記シール材ペーストを用いて、上記セラミックブロックの外周部に厚さ1.0mmのシール材ペースト層を形成した。そして、このシール材ペースト層を120℃で乾燥して、図1に示したような円柱形状のハニカムフィルタを製造した。

【0094】

実施例2

(1) 実施例の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長0.2mmのアルミナファイバー15.7重量%、平均粒径0.6 $\mu$ mの炭化珪素粒子54.2重量%、シリカゾル8.1重量%、カルボキシメチルセルロース2.0重量%、及び、発泡材として炭酸水素アンモニウム20重量%からなる混合物100重量部に、水25重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

【0095】

実施例3

(1) 実施例の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長0.2mmのアルミナファイバー13.7重量%、平均粒径0.6 $\mu$ mの炭化珪素粒子47.4重量%、シリカゾル7.1重量%、カルボキシメチルセルロース1.8重量%、及び、発泡材として炭酸水素アンモニウム30重量%からなる混合物100重量部に、水35重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

【0096】

実施例4

(1) 実施例1の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長0.2mmのアルミナファイバー6.7重量%、平均粒径0.6 $\mu$ mの炭化珪素粒子30.8重量%、シリカゾル20.6重量%、カルボキシメチルセルロース1.7重量%、及び、フライアッシュバルーン40.2重量%からなる混合物100重量部に、水40重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用

いたほかは、実施例 1 と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

【0097】

#### 実施例 5

(1) 実施例 1 の (1) と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長 0.2 mm のアルミナファイバー 6.7 重量%、平均粒径 0.6  $\mu$  m の炭化珪素粒子 30.8 重量%、シリカゾル 20.6 重量%、カルボキシメチルセルロース 1.7 重量%、及び、アルミナバルーン 40.2 重量% からなる混合物 100 重量部に、水 40 重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いたほかは、実施例 1 と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

【0098】

#### 実施例 6

(1) 実施例 1 の (1) と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長 0.2 mm のアルミナファイバー 13.7 重量%、平均粒径 0.6  $\mu$  m の炭化珪素粒子 47.4 重量%、シリカゾル 7.1 重量%、カルボキシメチルセルロース 1.8 重量%、及び、気孔形成材としての球状アクリル樹脂（平均粒径 10  $\mu$  m）30 重量% からなる混合物 100 重量部に、水 35 重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いたほかは、実施例 1 と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

【0099】

#### 実施例 7

(1) 実施例 1 の (1) と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長 0.2 mm のアルミナファイバー 13.7 重量%、平均粒径 0.6  $\mu$  m の炭化珪素粒子 47.4 重量%、シリカゾル 7.1 重量%、カルボキシメチルセルロース 1.8 重量%、及び、アクリルからなる有機物バルーン（平均粒径 10  $\mu$  m）を 30 重量% からなる混合物 100 重量部に、水 35 重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いたほかは、実施例 1 と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

【0100】

#### 実施例 8



(1) 実施例 1 の (1) と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長 0.2 mm のアルミナファイバー 6.7 重量%、平均粒径 0.6  $\mu$ m の炭化珪素粒子 30.8 重量%、シリカゾル 20.6 重量%、カルボキシメチルセルロース 1.7 重量%、発泡材として炭酸水素アンモニウム 10 重量%、及び、アルミナバルーン 30.2 重量% からなる混合物 100 重量部に、水 40 重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いたほかは、実施例 1 と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

【0101】

#### 実施例 9

(1) 実施例 1 の (1) と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長 0.2 mm のアルミナファイバー 6.7 重量%、平均粒径 0.6  $\mu$ m の炭化珪素粒子 30.8 重量%、シリカゾル 20.6 重量%、カルボキシメチルセルロース 1.7 重量%、発泡材として炭酸水素アンモニウム 20 重量%、及び、アルミナバルーン 20.2 重量% からなる混合物 100 重量部に、水 40 重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いたほかは、実施例 1 と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

【0102】

#### 比較例 1

(1) 実施例 1 の (1) と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長 0.2 mm のアルミナファイバー 37 重量%、平均粒径 0.6  $\mu$ m の炭化珪素粒子 49.7 重量%、シリカゾル 12.3 重量%、及び、カルボキシメチルセルロース 1.0 重量% からなる混合物 100 重量部に、水 43 重量部を加えた接着剤ペーストを用いたほかは、実施例 1 と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

【0103】

#### 比較例 2

(1) 実施例 1 の (1) と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長 0.2 mm のアルミナファイバー 15.1 重量%、平均粒径 0.6  $\mu$ m の炭化珪素粒子 17.5 重量%、シリカゾル 61.5 重量%、及び、カルボ

キシメチルセルロース 5.9 重量%からなる混合物 100 重量部に、水 34 重量部を加えた接着剤ペーストを用いたほかは、実施例 1 と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

【0104】

#### 比較例 3

(1) 実施例 1 の (1) と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長 0.2 mm のアルミナファイバー 13.7 重量%、平均粒径 0.6  $\mu$ m の炭化珪素粒子 27.4 重量%、シリカゾル 7.1 重量%、カルボキシメチルセルロース 1.8 重量%、及び、炭酸水素アンモニウム 50 重量%からなる混合物 100 重量部に、水 35 重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いたほかは、実施例 1 と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

【0105】

#### 比較例 4

(1) 実施例 1 の (1) と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長 0.2 mm のアルミナファイバー 27 重量%、平均粒径 0.6  $\mu$ m の炭化珪素粒子 39.7 重量%、シリカゾル 12.3 重量%、カルボキシメチルセルロース 1.0 重量%、炭酸水素アンモニウム 20 重量%からなる混合物 100 重量部に、水 50 重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いたほかは、実施例 1 と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

【0106】

このようにして製造した多孔質セラミック部材の熱膨張率  $\alpha_F$  と、実施例 1 ～ 9 及び比較例 1 ～ 4 に係るハニカムフィルタの接着剤層の熱膨張率  $\alpha_L$  を 300℃、400℃、600℃、750℃、900℃において測定し(表 1)、これらの値から  $|\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F$  の値を計算した(表 2)。

【0107】

また、実施例 1 ～ 9 及び比較例 1 ～ 4 に係るハニカムフィルタを中空円形状の台の上に載置して、外周部付近の多孔質セラミック部材でハニカムフィルタを支持し、中央部付近の一つの多孔質セラミック部材を押し抜くように下方に力を加え、ハニカムフィルタが破壊される力を測定する押し抜き試験を行った。

また、実施例 1～9 及び比較例 1～4 に係るハニカムフィルタを、エンジンの排気通路に設置してパーティキュレートの捕集試験を 100 回繰り返した後にも同様の押し抜き試験を行い、パーティキュレートの捕集試験の後で押し抜き強度がどれだけ低下したかを計算した。

その結果を下記表 3 に示す。

【0108】

【表 1】

	熱膨張率( $\times 10^{-6}$ )1/K				
	300℃	400℃	600℃	750℃	900℃
多孔質セラミックス部材( $\alpha_p$ )	5.7	5.3	3.5	3.4	3.9
実施例 1( $\alpha_L$ )	6.3	6.2	5.2	4.8	2.7
実施例 2( $\alpha_L$ )	6.3	6.7	5.3	5.9	6.4
実施例 3( $\alpha_L$ )	7.5	7.4	6.3	5.9	6.4
実施例 4( $\alpha_L$ )	6.4	6.7	5.3	5.0	4.3
実施例 5( $\alpha_L$ )	7.5	7.4	6.3	4.1	2.7
実施例 6( $\alpha_L$ )	4.6	4.8	3.6	3.7	7.3
実施例 7( $\alpha_L$ )	5.8	5.4	3.6	3.5	4.0
実施例 8( $\alpha_L$ )	10.3	9.7	6.3	5.7	6.9
実施例 9( $\alpha_L$ )	11.2	10.0	7.2	6.8	7.7
比較例 1( $\alpha_L$ )	12.3	10.6	7.34	7.2	7.83
比較例 2( $\alpha_L$ )	5.69	5.28	3.47	3.39	3.92
比較例 3( $\alpha_L$ )	11.4	10.6	7.1	6.9	7.8
比較例 4( $\alpha_L$ )	12.4	11.3	7.5	7.4	8.64

【0109】

【表 2】

	$ \alpha_L - \alpha_F  / \alpha_F$					平均
	300℃	400℃	600℃	750℃	900℃	
実施例1	0.11	0.17	0.49	0.41	0.31	0.30
実施例2	0.11	0.26	0.51	0.74	0.64	0.45
実施例3	0.32	0.40	0.80	0.74	0.64	0.58
実施例4	0.12	0.26	0.51	0.47	0.10	0.29
実施例5	0.32	0.40	0.80	0.21	0.31	0.41
実施例6	0.19	0.09	0.03	0.09	0.87	0.26
実施例7	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.024
実施例8	0.81	0.83	0.80	0.68	0.77	0.78
実施例9	0.96	0.89	1.06	1.00	0.97	0.98
比較例1	1.16	1.00	1.10	1.12	1.01	1.08
比較例2	0.002	0.004	0.009	0.003	0.005	0.004
比較例3	1.00	1.00	1.03	1.03	1.00	1.01
比較例4	1.18	1.13	1.14	1.18	1.22	1.17

【0110】

【表 3】

	押し抜き試験(N)		相対強度 (%)
	捕集試験前	捕集試験後	
実施例1	17150	13230	77
実施例2	26861	20011	74
実施例3	22128	14886	67
実施例4	19129	15885	83
実施例5	16199	14031	87
実施例6	25303	17870	71
実施例7	15982	9800	61
実施例8	22341	14294	64
実施例9	20341	12700	62
比較例1	17640	8918	51
比較例2	19411	8948	46
比較例3	18341	9265	51
比較例4	17345	5364	31

## 【0111】

表2に示した通り、実施例1～9に係るハニカムフィルタの $|\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F$ の値は、いずれも、0.01～1.0の範囲内となっているが、比較例1、3、4に係るハニカムフィルタの $|\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F$ の値は、全体的に1.0よりも大きくなっており、比較例2に係るハニカムフィルタの $|\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F$ の値は、全体的に0.01よりも小さくなっていた。

なお、実施例9に係るハニカムフィルタの600℃及び750℃における $|\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F$ の値は1.0以上であるが、その平均は0.98であり、1.0未満になっていた。

## 【0112】

また、表3に示した通り、押し抜き試験の結果、実施例1～9に係るハニカムフィルタのパティキュレートの捕集試験前における押し抜き強度は、いずれも14700N (1500kgf) を超えるものであり、パティキュレートの捕集試験後における押し抜き強度は、いずれも9800N (1000kgf) を超えるものであった。

## 【0113】

これに対し、比較例1～4に係るハニカムフィルタのパティキュレートの捕集試験前における押し抜き強度は17345N (1770kgf) ～19411N (1981kgf)、パティキュレートの捕集試験後における押し抜き強度は、5364N (547kgf) ～9265N (945kgf) であり、いずれも、パティキュレートの捕集試験前では、実施例1～9に係るハニカムフィルタと同等の押し抜き強度を有するものの、パティキュレートの捕集試験後においては、実施例1～9に係るハニカムフィルタよりも劣る押し抜き強度であった。

## 【0114】

即ち、表3及び図4に示した通り、実施例1～9に係るハニカムフィルタのパティキュレートの捕集試験後における相対強度（（捕集試験後の強度／捕集試験前の強度）×100）は、いずれも60%以上であり、強度低下はあまり大きくなかったが、比較例1～4に係るハニカムフィルタのパティキュレートの捕集試験前後における相対強度（（捕集試験後の強度／捕集試験前の強度）×100）は

、いずれも60%未満であり、強度低下が大きかった。

【0115】

#### 実施例10

(1) 平均粒径 $10\mu\text{m}$ の $\alpha$ 型炭化珪素粉末70重量%と、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の $\beta$ 型炭化珪素粉末30重量%とを湿式混合し、得られた混合物100重量部に対して、有機バインダー（メチルセルロース）を15重量部、水を10重量部、アクリル樹脂5重量部を加えて混練して混練物を得た。次に、上記混練物に可塑剤と潤滑剤とを少量加えてさらに混練した後、押し出し成形を行い、生成形体を作製した。

次に、上記生成形体を、マイクロ波乾燥機を用いて乾燥させ、上記生成形体と同様の組成のペーストを所定の貫通孔に充填した後、再び乾燥機を用いて乾燥させた後、 $400^{\circ}\text{C}$ で脱脂し、常圧のアルゴン雰囲気下 $2200^{\circ}\text{C}$ 、3時間で焼成を行うことにより、図2に示したような、その大きさが $33\text{mm}\times 33\text{mm}\times 300\text{mm}$ で、貫通孔の数が $31\text{個}/\text{cm}^2$ 、隔壁の厚さが $0.3\text{mm}$ 、気孔率が50%、平均気孔径が $20\mu\text{m}$ の炭化珪素焼結体からなる多孔質セラミック部材を製造した。

【0116】

(2) 無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー（ショット含有率：3%、繊維長： $0.1\sim 100\text{mm}$ ）6.78重量%、無機粒子として平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ の炭化珪素粉末30.6重量%、無機バインダーとしてシリカゾル（ゾル中の $\text{SiO}_2$ の含有率：30重量%）20.88重量%、有機バインダーとしてカルボキシメチルセルロース1.74重量%、及び、バルーンとしてアルミナバルーン40重量%を混合した混合物100重量部に、水40重量部を加えて混練して調製した耐熱性の接着剤ペースト（配合割合を表4に示す）と上記（1）で製造した多孔質セラミック部材とを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

【0117】

#### 実施例11

(1) 実施例10の（1）と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー（ショット含有率：3%、繊維長：0.1～100mm）13.7重量%、無機粒子として平均粒径0.3μmの炭化珪素粉末47.4重量%、無機バインダーとしてシリカゾル（ゾル中のSiO<sub>2</sub>の含有率：30重量%）7.1重量%、有機バインダーとしてカルボキシメチルセルロース1.8重量%、及び、樹脂としてアクリル樹脂30重量%を混合した混合物100重量部に、水35重量部を加えて混練して調製した耐熱性の接着剤ペースト（配合割合を表4に示す）と上記（1）で製造した多孔質セラミック部材とを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

【0118】

#### 実施例12

(1) 実施例10の（1）と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー（ショット含有率：3%、繊維長：0.1～100mm）15.7重量%、無機粒子として平均粒径0.3μmの炭化珪素粉末54.2重量%、無機バインダーとしてシリカゾル（ゾル中のSiO<sub>2</sub>の含有率：30重量%）8.1重量%、有機バインダーとしてカルボキシメチルセルロース2重量%、及び、発泡材として炭酸水素アンモニウム20重量%を混合した混合物100重量部に、水25重量部を加えて混練して調製した耐熱性の接着剤ペースト（配合割合を表4に示す）と上記（1）で製造した多孔質セラミック部材とを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

【0119】

#### 実施例13

(1) 実施例10の（1）と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー（ショット含有率：3%、繊維長：0.1～100mm）28.98重量%、無機バインダーとしてシリカゾル（ゾル中のSiO<sub>2</sub>の含有率：30重量%）41.02重量%、及び、パルーンとしてアルミナパルーン30重量%を混合した混合物100重量部に、水30重量部を加えて混練して調製した耐熱性の接着剤ペースト

(配合割合を表4に示す)と上記(1)で製造した多孔質セラミック部材とを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

#### 【0120】

##### 実施例14

(1) 実施例10の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。  
 (2) 無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー(ショット含有率:3%、繊維長:0.1~100mm)21重量%、無機バインダーとしてシリカゾル(ゾル中の $\text{SiO}_2$ の含有率:30重量%)29.8重量%、及び、樹脂としてアクリル樹脂49.2重量%を混合した混合物100重量部に、水35重量部を加えて混練して調製した耐熱性の接着剤ペースト(配合割合を表4に示す)と上記(1)で製造した多孔質セラミック部材とを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

#### 【0121】

##### 実施例15

(1) 実施例10の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。  
 (2) 無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー(ショット含有率:3%、繊維長:0.1~100mm)25重量%、無機バインダーとしてシリカゾル(ゾル中の $\text{SiO}_2$ の含有率:30重量%)35重量%、及び、発泡材として炭酸水素アンモニウム40重量%を混合した混合物100重量部に、水50重量部を加えて混練して調製した耐熱性の接着剤ペースト(配合割合を表4に示す)と上記(1)で製造した多孔質セラミック部材とを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

#### 【0122】

##### 実施例16

(1) 実施例10の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。  
 (2) 無機バインダーとしてシリカゾル(ゾル中の $\text{SiO}_2$ の含有率:30重量%)59.2重量%、無機粒子として平均粒径0.3 $\mu\text{m}$ の炭化珪素粉末20.8重量%、及び、バルーンとしてアルミナバルーン20重量%を混合した混合物100重量部に、水20重量部を加えて混練して調製した耐熱性の接着剤ペースト



ト（配合割合を表4に示す）と上記（1）で製造した多孔質セラミック部材とを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

#### 【0123】

##### 実施例17

（1）実施例10の（1）と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

（2）無機バインダーとしてシリカゾル（ゾル中の $\text{SiO}_2$ の含有率：30重量％）59.2重量％、無機粒子として平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ の炭化珪素粉末20.8重量％、及び、樹脂としてアクリル樹脂20重量％を混合した混合物100重量部に、水20重量部を加えて混練して調製した耐熱性の接着剤ペースト（配合割合を表4に示す）と上記（1）で製造した多孔質セラミック部材とを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

#### 【0124】

##### 実施例18

（1）実施例10の（1）と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

（2）無機バインダーとしてシリカゾル（ゾル中の $\text{SiO}_2$ の含有率：30重量％）51.8重量％、無機粒子として平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ の炭化珪素粉末18.2重量％、及び、発泡材として炭酸水素アンモニウム30重量％を混合した混合物100重量部に、水35重量部を加えて混練して調製した耐熱性の接着剤ペースト（配合割合を表4に示す）と上記（1）で製造した多孔質セラミック部材とを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

#### 【0125】

##### 比較例5

（1）平均粒径 $10\mu\text{m}$ の $\alpha$ 型炭化珪素粉末70重量％と、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の $\beta$ 型炭化珪素粉末30重量％とを湿式混合し、得られた混合物100重量部に対して、有機バインダー（メチルセルロース）を15重量部、水を20重量部、アクリル樹脂30重量部を加えて混練して混練物を得た。次に、上記混練物に可塑剤と潤滑剤とを少量加えてさらに混練した後、押し出し成形を行い、生成形体を作製した。

次に、上記生成形体を、マイクロ波乾燥機を用いて乾燥させ、上記生成形体と同

様の組成のペーストを所定の貫通孔に充填した後、再び乾燥機を用いて乾燥させた後、400℃で脱脂し、常圧のアルゴン雰囲気下2200℃、3時間で焼成を行うことにより、図2に示したような、その大きさが33mm×33mm×300mmで、貫通孔の数が31個/cm<sup>2</sup>、隔壁の厚さが0.3mm、気孔率が60%、平均気孔径が20μmの炭化珪素焼結体からなる多孔質セラミック部材を製造した。

#### 【0126】

(2) 無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー（ショット含有率：3%、繊維長：0.1～100mm）11.3重量%、無機粒子として平均粒径0.3μmの炭化珪素粉末51重量%、無機バインダーとしてシリカゾル（ゾル中のSiO<sub>2</sub>の含有率：30重量%）34.8重量%、及び、有機バインダーとしてカルボキシメチルセルロース2.9重量%を混合した混合物100重量部に、水20重量部を加えて混練して調製した接着剤ペースト（配合割合を表4に示す）と上記（1）で製造した多孔質セラミック部材とを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

#### 【0127】

##### 比較例6

(1) 比較例5の（1）と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー（ショット含有率：3%、繊維長：0.1～100mm）41.4重量%、及び、無機バインダーとしてシリカゾル（ゾル中のSiO<sub>2</sub>の含有率：30重量%）58.6重量%を混合した混合物100重量部に、水20重量部を加えて混練して調製した耐熱性の接着剤ペースト（配合割合を表4に示す）と上記（1）で製造した多孔質セラミック部材とを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

#### 【0128】

##### 比較例7

(1) 比較例5の（1）と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 無機粒子として平均粒径0.3μmの炭化珪素粉末26重量%、及び、無

機バインダーとしてシリカゾル（ゾル中の $\text{SiO}_2$ の含有率：30重量%）74重量%を混合した混合物100重量部に、水20重量部を加えて混練して調製した耐熱性の接着剤ペースト（配合割合を表4に示す）と上記（1）で製造した多孔質セラミック部材とを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

## 【0129】

## 参考例1

（1）実施例10の（1）と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

（2）無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー（ショット含有率：3%、繊維長：0.1～100mm）11.3重量%、無機粒子として平均粒径0.3 $\mu\text{m}$ の炭化珪素粉末51重量%、無機バインダーとしてシリカゾル（ゾル中の $\text{SiO}_2$ の含有率：30重量%）34.8重量%、及び、有機バインダーとしてカルボキシメチルセルロース2.9重量%を混合した混合物100重量部に、水20重量部を加えて混練して調製した接着剤ペースト（配合割合を表4に示す）と上記（1）で製造した多孔質セラミック部材とを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

## 【0130】

## 参考例2

（1）実施例10の（1）と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

（2）無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー（ショット含有率：3%、繊維長：0.1～100mm）41.4重量%、及び、無機バインダーとしてシリカゾル（ゾル中の $\text{SiO}_2$ の含有率：30重量%）58.6重量%を混合した混合物100重量部に、水20重量部を加えて混練して調製した耐熱性の接着剤ペースト（配合割合を表4に示す）と上記（1）で製造した多孔質セラミック部材とを用いたほかは、実施例1と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

## 【0131】

## 参考例3

（1）実施例10の（1）と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 無機粒子として平均粒径  $0.3 \mu\text{m}$  の炭化珪素粉末 26 重量%、及び、無機バインダーとしてシリカゾル（ゾル中の  $\text{SiO}_2$  の含有率：30 重量%）74 重量%を混合した混合物 100 重量部に、水 20 重量部を加えて混練して調製した耐熱性の接着剤ペースト（配合割合を表 4 に示す）と上記（1）で製造した多孔質セラミック部材とを用いたほかは、実施例 1 と同様にしてハニカムフィルタを製造した。

#### 【0132】

実施例 10～18、比較例 5～7 及び参考例 1～3 に係るハニカムフィルタについて、多孔質セラミック部材の単位体積当たりの熱容量 ( $C_F$ )、及び、接着剤層の単位体積当たりの熱容量 ( $C_L$ ) を  $300^\circ\text{C}$ 、 $400^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$ 、 $750^\circ\text{C}$ 、 $900^\circ\text{C}$  においてそれぞれ測定し（表 5）、これらの値から多孔質セラミック部材の単位体積当たりの熱容量に対する接着剤層の単位体積当たりの熱容量の割合 ( $C_L/C_F$ )  $\times 100$  の値を計算した（表 6）。

#### 【0133】

また、実施例 10～18、比較例 5～7 及び参考例 1～3 に係るハニカムフィルタを、ディーゼルエンジンの排気通路に設置し、フィルタの径方向における中央部分（0 mm）と外周部分（中央から 60 mm 外周部分）のそれぞれに、フィルタの長手方向に 30 mm 間隔で 9 箇所ずつ熱電対を挿入し、温度を測定できるように設定した。そして、ディーゼルエンジンをポストインジェクション方式により再生運転し、4 分後に、フィルタの径方向における中央部 9 箇所の平均温度と外周部 9 箇所の平均温度とを測定し、ハニカムフィルタの温度上昇値を求めた。結果を表 6 に示す。

なお、ポストインジェクション方式とは、燃料のメインインジェクションにより、シリンダーの膨張ストロークが開始した後、シリンダーが圧縮ストロークに転換する前に、少量の燃料を注入する方法であり、この方式を用いたディーゼルエンジンでは、排気ガスの温度を  $450^\circ\text{C}$  以上に高めることができる。

#### 【0134】

また、実施例 10～18、比較例 5～7 及び参考例 1～3 に係るハニカムフィルタが設置されたディーゼルエンジンを、上記ポストインジェクション方式により

10サイクル連続で運転させた後、クラックの発生の有無を目視により確認した。  
。さらに、同様にして、100サイクル連続で運転させた後、クラックの発生の有無を目視により確認した。

その結果を表6に示す。

【0135】

【表 4】

	接 着 剤						
	セラミック ファイバー (重量%)	シリカノル (重量%)	炭化珪素粉末 (重量%)	カルボキシメチル セルロース (重量%)	独立気孔形成可能な材料		水 (重量部)
					種類	(重量%)	
実施例10	6.78	20.88	30.6	1.74	アルミナバブルーン	40	40
実施例11	13.7	7.1	47.4	1.8	アクリル樹脂	30	35
実施例12	15.7	8.1	54.2	2	炭酸水素アンモニウム	20	25
実施例13	28.98	41.02	—	—	アルミナバブルーン	30	30
実施例14	21	29.8	—	—	アクリル樹脂	49.2	35
実施例15	25	35	—	—	炭酸水素アンモニウム	40	50
実施例16	—	59.2	20.8	—	アルミナバブルーン	20	20
実施例17	—	59.2	20.8	—	アクリル樹脂	20	20
実施例18	—	51.8	18.2	—	炭酸水素アンモニウム	30	35
比較例5	11.3	34.8	51	2.9	—	—	20
比較例6	41.4	58.6	—	—	—	—	20
比較例7	—	74	26	—	—	—	20
参考例1	11.3	34.8	51	2.9	—	—	20
参考例2	41.4	58.6	—	—	—	—	20
参考例3	—	74	26	—	—	—	20

【0136】

【表 5】

	多孔質セラミック部材の単位体積 当たりの熱容量 $C_F$ (kJ/(K・m <sup>3</sup> ))					接着剤層の単位体積 当たりの熱容量 $C_L$ (kJ/(K・m <sup>3</sup> ))				
	300℃	400℃	600℃	750℃	900℃	300℃	400℃	600℃	750℃	900℃
実施例10	821	1333	1412	1487	1511	320	570	600	620	652
実施例11	821	1333	1412	1487	1511	529	719	754	813	861
実施例12	821	1333	1412	1487	1511	535	749	765	820	870
実施例13	821	1333	1412	1487	1511	310	565	580	600	642
実施例14	821	1333	1412	1487	1511	550	779	795	845	910
実施例15	821	1333	1412	1487	1511	620	1000	754	813	861
実施例16	821	1333	1412	1487	1511	630	1104	1250	1240	1200
実施例17	821	1333	1412	1487	1511	680	1130	1230	1320	1340
実施例18	821	1333	1412	1487	1511	540	750	785	835	900
比較例5	731	1160	1290	1320	1400	753	1230	1334	1380	1415
比較例6	731	1160	1290	1320	1400	740	1200	1300	1340	1400
比較例7	731	1160	1290	1320	1400	760	1260	1380	1400	1420
参考例1	821	1333	1412	1487	1511	753	1230	1334	1380	1415
参考例2	821	1333	1412	1487	1511	740	1200	1300	1340	1400
参考例3	821	1333	1412	1487	1511	760	1260	1380	1400	1420

【0137】

【表 6】

	$(C_L/C_F) \times 100(\%)$						温度上昇 値(℃)	連続運転後クラック発生	
	300℃	400℃	600℃	750℃	900℃	平均		10サイクル	100サイクル
実施例10	39.98	42.76	42.49	41.69	43.15	41.82	463	無し	無し
実施例11	64.43	53.94	53.40	54.67	56.98	56.69	440	無し	無し
実施例12	65.16	56.19	54.18	55.14	57.58	57.65	430	無し	無し
実施例13	37.76	42.39	41.08	40.35	42.49	40.81	460	無し	無し
実施例14	66.99	58.44	56.30	46.83	60.23	59.76	443	無し	無し
実施例15	75.52	75.02	53.40	54.67	56.98	63.12	442	無し	無し
実施例16	76.74	82.82	88.53	83.39	79.42	82.18	432	無し	無し
実施例17	82.83	84.77	87.11	88.77	88.68	86.43	422	無し	無し
実施例18	65.77	56.26	55.59	56.15	59.56	58.67	442	無し	無し
比較例5	103	106	103	104	101	103	400	有り	—
比較例6	101	103	100	101	100	101	405	有り	—
比較例7	103	108	106	106	101	105	400	有り	—
参考例1	91.72	92.27	94.48	92.80	93.65	92.98	395	無し	有り
参考例2	90.13	90.02	92.07	90.11	92.65	91.00	400	無し	有り
参考例3	92.57	94.62	97.73	94.15	93.98	94.59	390	無し	有り

【0138】

表6に示した通り、実施例10～18に係るハニカムフィルタの $(C_L/C_F) \times 100$ の値は、いずれも100%未満(90%未満)となっており、接着剤層の単位体積当たりの熱容量が、多孔質セラミック部材の単位体積当たりの熱容量よりも低くなっている。一方、比較例5～7に係るハニカムフィルタの $C_L/C_F \times 100$ の値は、いずれも100%を超えており、参考例1～3に係るハニカムフィルタの $C_L/C_F \times 100$ の値は、いずれも90%～100%であり、接着剤層の単位体積当たりの熱容量が、多孔質セラミック部材の単位体積当たりの

熱容量に近い値となっている。

【0139】

さらに、実施例10～18に係るハニカムフィルタの温度上昇値は、いずれも420℃を超えるものであり、また、ディーゼルエンジンを100サイクル連続で運転させた後も、クラックの発生は確認されなかった。

【0140】

これに対し、比較例5～7に係るハニカムフィルタの温度上昇値は、400～405℃であり、いずれも、実施例10～18に係るハニカムフィルタに比べて、低いものであった。また、比較例5～7に係るハニカムフィルタ全てにおいて、ディーゼルエンジンを10サイクル連続で運転させた後、多孔質セラミック部材にクラックの発生が確認された。

【0141】

また、参考例1～3に係るハニカムフィルタの温度上昇値は、390～400℃であり、いずれも、実施例10～18に係るハニカムフィルタに比べて、低いものであった。また、参考例1～3に係るハニカムフィルタ全てにおいて、ディーゼルエンジンを10サイクル連続で運転させた後、クラックの発生は確認されなかったが、ディーゼルエンジンを100サイクル連続で運転させた後には、接着剤層にクラックの発生が確認された。

【0142】

【発明の効果】

第一の本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタは、上述の通りであるので、ハニカムフィルタに局部的な燃焼層に起因する局部的な温度変化が生じた場合であっても、発生する熱応力を緩和させることができ、クラックが発生することがなく、強度及び耐久性に優れたものとなる。

【0143】

また、第二の本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタは、上述の通りであるので、昇温特性に優れ、ハニカムフィルタに触媒を担持させた場合、当該触媒が、排気ガス中のCO、HC及びNO<sub>x</sub>等を浄化することができる温度に迅速に到達することができる。従って、第二の本発明のハニカムフィルタは、触媒担持体と



して好適に使用することができる。

【0144】

さらに、本発明の接着剤は、上述の通りであるので、本発明の接着剤を用いてなる接着剤層に形成される気孔の気孔率等を制御することができ、該接着剤層の熱膨張率を制御することができるとともに、単位体積当たりの熱容量を低くすることができる。

従って、本発明の接着剤を用いてなる接着剤層を介して、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された多孔質セラミック部材を複数個結束し、排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造すると、上記多孔質セラミック部材と上記接着剤層との間に生じる熱応力や上記接着剤層に加わる外力を緩和することができるため、上記多孔質セラミック部材と接着剤層との間にクラックが発生することがなく、強度及び耐久性に優れたものとなる。また、上記接着剤層に形成された気孔により、当該接着剤層の密度が低下し、それにより、単位体積当たりの熱容量が低下するため、上記排気ガス浄化用ハニカムフィルタの昇温特性が優れたものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

第一の本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタの一例を模式的に示した斜視図である。

【図2】

(a) は、図1に示した第一の本発明のハニカムフィルタに用いる多孔質セラミック部材を模式的に示した斜視図であり、(b) は、そのA-A線縦断面図である。

【図3】

本発明のハニカムフィルタを製造する様子を模式的に示した側面図である。

【図4】

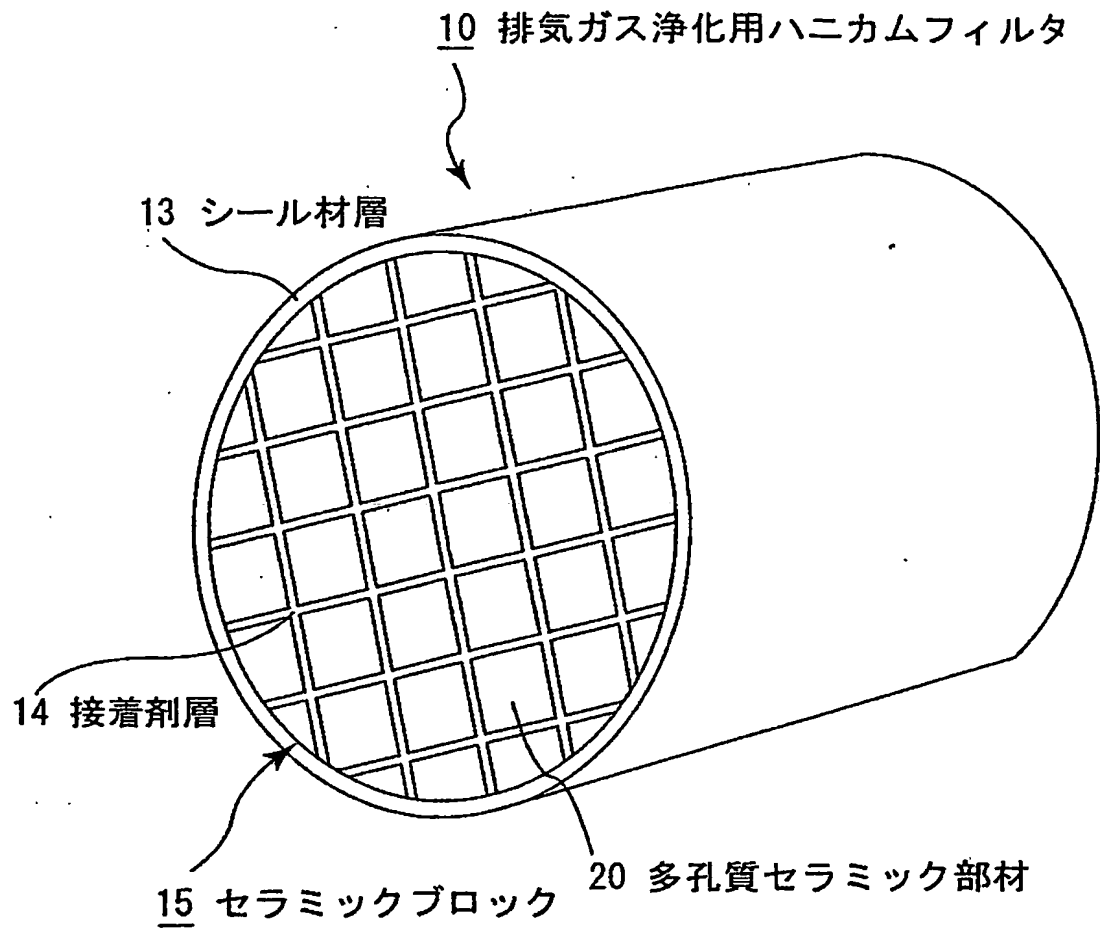
実施例及び比較例に係るハニカムフィルタのパティキュレート捕集試験前後における押し抜き強度比と、熱膨張率との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

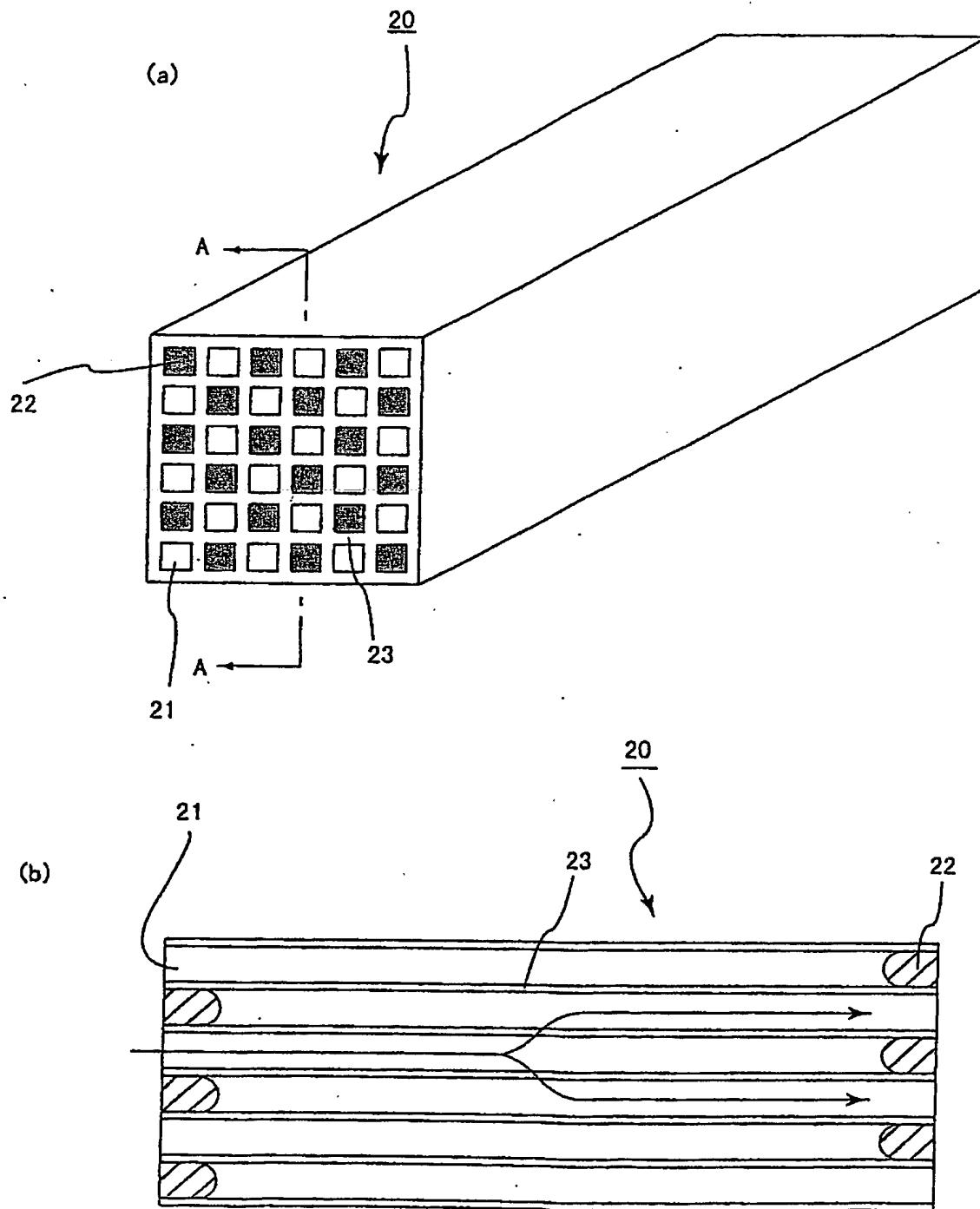
- 10 排気ガス浄化用ハニカムフィルタ
- 13 シール材層
- 14 接合層
- 15 セラミックブロック
- 20 多孔質セラミック部材
- 21 貫通孔
- 22 充填材
- 23 隔壁

【書類名】 図面

【図 1】

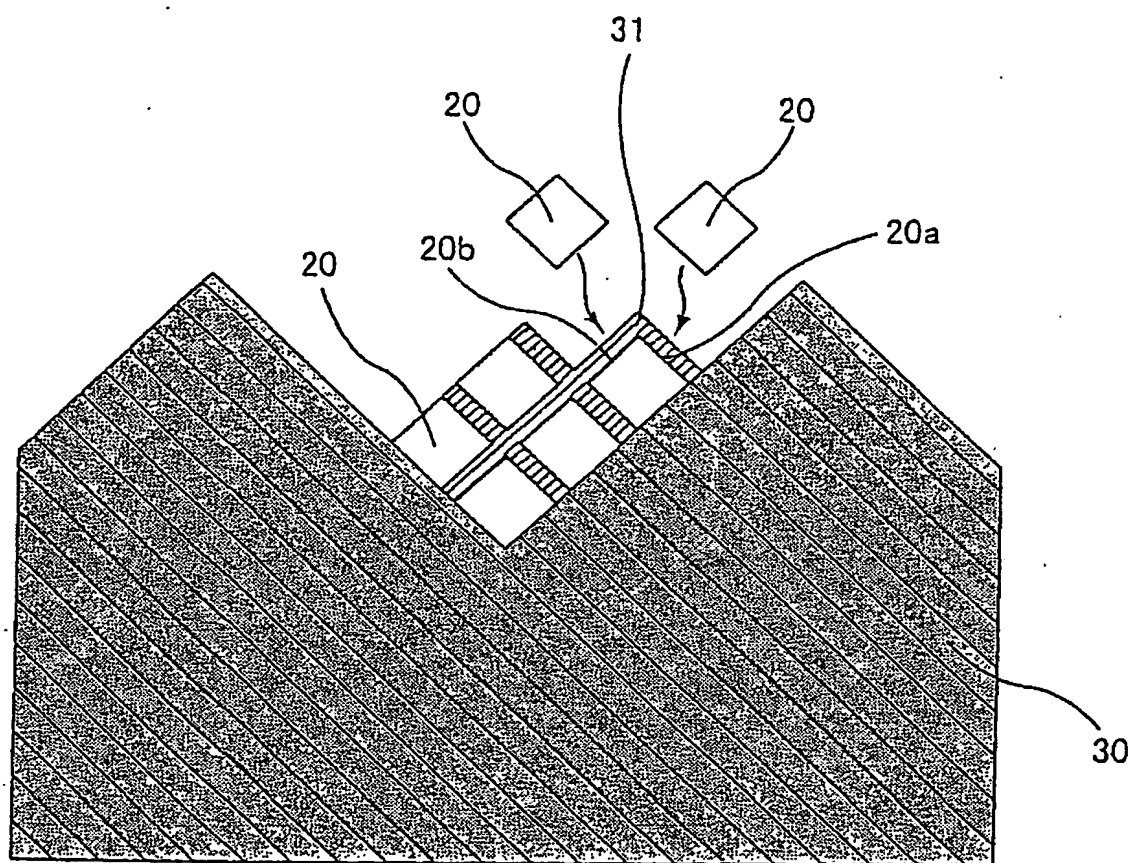


【図 2】

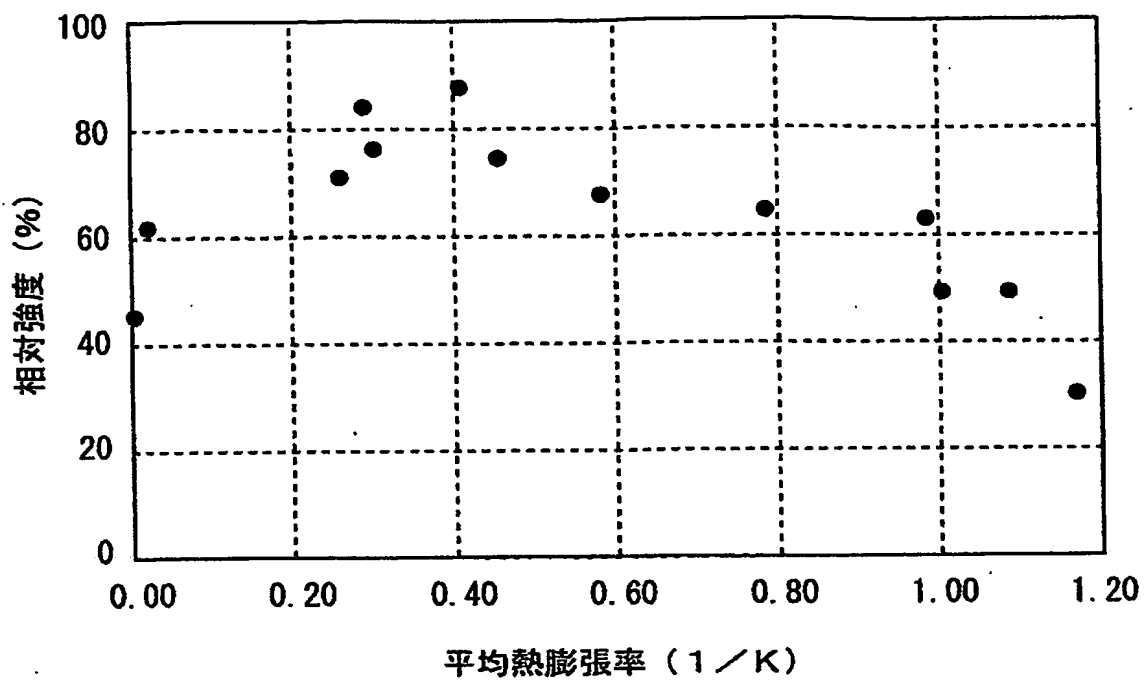


A-A線断面図

【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ハニカムフィルタに局所的な温度変化が生じることで発生した熱応力を緩和させることができ、クラックが発生することがなく、強度、耐久性及び昇温特性に優れる排気ガス浄化用ハニカムフィルタ、並びに、低熱容量で、かつ、発生した熱応力を緩和させることができる接着剤を提供すること。

【解決手段】 多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された角柱形状の多孔質セラミック部材が接着剤層を介して複数個結束され、上記貫通孔を隔てる隔壁が粒子捕集用フィルタとして機能するように構成された排気ガス浄化用ハニカムフィルタであって、

上記接着剤層の熱膨張率 $\alpha_L$ と、上記多孔質セラミック部材の熱膨張率 $\alpha_F$ とが、 $0.01 < |\alpha_L - \alpha_F| / \alpha_F < 1.0$ の関係を有することを特徴とする排気ガス浄化用ハニカムフィルタ。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-012634
受付番号	50300090647
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 1月24日

<認定情報・付加情報>  
【提出日】

平成15年 1月21日



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000158]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	岐阜県大垣市神田町2丁目1番地
氏 名	イビデン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**